

특 1999-0045681

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08J 5/00

(11) 공개번호 특 1999-0045681

(43) 공개일자 1999년 06월 25일

(21) 출원번호	10-1998-0051595
(22) 출원일자	1998년 11월 28일
(30) 우선권주장	97-328460 1997년 11월 28일 일본(JP) 97-359792 1997년 12월 26일 일본(JP) 98-212345 1998년 07월 28일 일본(JP)
(71) 출원인	우베 고산 가부시카가이샤 나카히로 마오미
(72) 발명자	일본 아마구치켄 우베시 니시혼마치 1초메 12반 32고 아마구찌 히로아끼 일본 지바켄 이찌하라시 고이 마나미 가이칸 8-1 우베 고상 가부시카가이샤 폴리머 켄꾸쇼 나이 오자와 히데끼 일본 지바켄 이찌하라시 고이 미나미 가이칸 8-1 우베 고상 가부시카가이샤 폴리머 켄꾸쇼 나이 와따까베 히데하루 일본 아마구찌켄 우베시 오아자 고구시 1978-10 우베 고상 가부시카가이샤 우베 가가꾸 고조 나이 안노 도시히코 일본 아마구찌켄 우베시 오아자 고구시 1978-5 우베고상 가부시카가이샤 우 베 켄꾸쇼 나이
(74) 대리인	박해선, 조영원

심사청구 : 없음

(54) 향상된 접착성을 갖는 방향족 폴리이미드필름

요약

방향족 폴리이미드 필름, 및 이 필름 상에 형성된 금속 또는 금속 산화물 층으로 구성된 내열성 방향족 폴리이미드/금속(또는 금속 산화물) 복합판에 있어서, 폴리이미드 필름은 방향족 폴리이미드 수지, 및 폴리이미드 수지 내에 분산되어 있고 그 분산된 양이 폴리이미드 필름의 양에 대해 1 내지 1,000 ppm 인 Al 함 유물질로 구성되며, 금속 또는 금속 산화물 층은 접착제없이 폴리이미드 필름 상에 형성된다.

대표도

도 1

영세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명의 대표적인 복합판의 단면 도식이다.

도 2 는 본 발명의 대표적인 복합판의 또 다른 단면 도식이다.

도 3 은 본 발명의 대표적인 복합판의 또 다른 단면 도식이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 향상된 접착성을 갖는 방향족 폴리이미드 필름에 관한 것이며, 또한 방향족 폴리이미드/금속(또는 금속 산화물) 복합판에 관한 것이다.

방향족 폴리이미드 필름은 높은 내열성 뿐만 아니라 양호한 전기적 특성을 지니며, 전자 장치 제조용 재료

로서 널리 사용된다. 그러나, 방향족 폴리이미드 필름은 전자 장치를 구성하는 데에 보편적으로 사용되는 접착제에 대한 접착성이 불량한 단점을 가진다. 또한, 스퍼터링(sputtering)에 의해 방향족 폴리이미드 필름 상에 용착된 금속판은 폴리이미드 필름에 대해 불량한 접착성을 나타내며, 폴리이미드 필름으로부터 쉽게 벗겨진다. 그러므로, 방향족 폴리이미드 필름의 불량한 접착성을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 보고되어 왔다.

미국 특허 제 5,218,034 호에는 향상된 접착성 및 내열성을 지니며, 필름의 중량을 기준으로 0.02 내지 1 중량%의 주석을 함유한 폴리이미드 필름이 기재되어 있다.

미국 특허 제 5,543,222 호에는 산화 수준 (II) 또는 (IV)의 히드로카르빌 주석 화합물을 첨가제로 함유한 방향족 폴리이미드 층 및, 접착제를 쓰지 않고 진공 용착된 금속층을 통해 높은 결합력 또는 높은 접착성으로 완전히 결합된 금속 도금 층을 포함하는 진공 금속화된 폴리이미드 필름이 기재되어 있다.

미국 특허 제 5,272,194 호에는 내열성 접착제를 통해 금속박에 결합될 때 향상된 접착성을 가지며, 금속이 주석, 비스무트 또는 안티몬인 유기 금속 화합물을, 필름의 중량을 기준으로 0.02 내지 1 중량% 함유하는 강화된 폴리이미드 필름이 기재되어 있다.

미국 특허 제 5,227,244 호에는 부분적으로 경화 또는 부분적으로 건조된 폴리이미드산 필름의 표면을 금속염의 유기용매 용액으로 코팅하고, 이 코팅 필름을 가열하여 폴리이미드산을 폴리이미드로 전환시킨 후, 필름을 건조함으로써 제조된, 향상된 접착성을 갖는 폴리이미드 필름이 기재되어 있다. 금속염은 Sn, Zn, Cu, Fe, Co, Mn 또는 Pd의 염이다.

일본 특허 공개 공보 제 59-86634 호 및 제 H2-134241 호에는 폴리이미드 필름은, 플라즈마 방전법에 의해 폴리이미드 필름의 접착성을 향상시킬 수 있음이 기재되어 있다.

일본 특허 공개 공보 제 H1-214840 호에는 폴리이미드 또는 그 전구체의 필름 상에, 알루미늄 알콜레이트 또는 알루미늄 킬레이트 화합물의 필름을 형성시키고, 알루미늄 화합물 층 위에 광저항 층을 코팅한 다음, 상방향으로(imagewise) 광저항 코팅층을 빛에 노출시키고, 광노출된 내광층을 부식시키는 단계를 포함하는, 폴리이미드 패턴의 제조 방법이 기재되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 주요 목적은 향상된 접착성 및 낮은 전기 전도도를 나타내는 방향족 폴리이미드 필름을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 방향족 폴리이미드 층 및 금속 또는 금속 산화물 층을 포함한 복합판을 제공함에 있어서, 폴리이미드 층과 금속 또는 금속 산화물 층 사이의 결합력이 높고, 폴리이미드 층의 전기 전도도가 낮은 복합판을 제공하는 것이다.

본 발명은 방향족 폴리이미드 수지 및, 폴리이미드 수지 내에 분산되어 있고 그 분산된 양이 폴리이미드 필름의 양에 대해 1 내지 1,000 ppm (알루미늄 원소의 양으로 환산)인 알루미늄 함유물질을 포함하는 방향족 폴리이미드 필름인 것을 특징으로 한다.

본 발명은 또한, 방향족 폴리이미드 필름 및, 이 필름의 한 면 또는 양 면에 형성된 금속 또는 금속 산화물 층을 포함하는 방향족 폴리이미드 복합판에 있어서, 폴리이미드 필름이 방향족 폴리이미드 수지 및, 폴리이미드 수지 내에 분산되어 있고 그 분산된 양이 폴리이미드 필름의 양을 기준으로 1 내지 1,000 ppm (알루미늄 원소의 양으로 환산)인 알루미늄 함유물질을 포함하고, 금속 또는 금속 산화물 층이 접착제없이 필름 상에 형성되는 것을 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 대표적인 복합판을 도 1에 나타내며, 여기서 금속판 11은 방향족 폴리이미드 필름 12 및, 폴리이미드 필름 12 위에 제공된 금속 또는 금속 산화물 층 13을 포함한다. 폴리이미드 필름 12는 방향족 폴리이미드 층 14 및, 폴리이미드 층 14에 분산된 알루미늄 함유물질 15을 포함한다. 금속 또는 금속 산화물 층 13은 일반적으로, 스퍼터링, 진공 용착 또는 전자 빔 용착에 의해, 폴리이미드 필름 12 위에 형성되며, 폴리이미드 필름 12에 견고하게 결합된다.

본 발명의 복합판에서, 금속 또는 금속 산화물 층은 폴리이미드 필름의 양 면에 놓여질 수 있다. 도 2는 금속 또는 금속 산화물 층 23a, 23b가 폴리이미드 필름 22의 양 면에 놓여진 복합판의 전형적인 구조를 나타낸다.

본 발명의 복합판은 금속 필름, 금속 또는 금속 산화물 층, 방향족 폴리이미드 필름, 금속 또는 금속 산화물 층 및, 금속 필름이 순서대로 놓여진 것으로 구성될 수 있다. 도 3은 금속 또는 금속 산화물 층 33a, 33b 및 금속 필름 36a, 36b가 방향족 폴리이미드 필름 32의 양 면에 놓여진, 이러한 유형의 금속판의 전형적인 구조를 나타낸다.

본 발명의 폴리이미드 필름은 방향족 폴리이미드 수지 및, 폴리이미드 필름의 양을 기준으로 1 내지 1,000 ppm, 바람직하게는 4 내지 1,000 ppm의 양으로 폴리이미드 수지 내에 분산된 알루미늄 함유물질을 포함한다.

본 발명의 폴리이미드 필름은 방향족 폴리이미드 수지의 수지 매트릭스를 포함한다. 방향족 폴리이미드 수지는 바람직하게는, 방향족 테트라카르복실산 잔기 및 방향족 디아민 잔기로 구성된다. 방향족 테트라카르복실산 잔기는 바람직하게는, 방향족 테트라카르복실 이무수물에서 유도되며; 방향족 디아민 잔기는 바람직하게는, 방향족 디아민에서 유도된다. 방향족 테트라카르복실산 잔기의 작은 일부는 지방족 테트라카르복실산 잔기일 수 있고, 방향족 디아민 잔기의 작은 일부는 지방족 디아민일 수 있다. 폴리이미드 수지는 방향족 테트라카르복실산 잔기 및 방향족 디아민 잔기 외에, 아미노카르복실산 잔기 예컨대, 4-아미노프탈산 잔기, 4-아미노-5-메틸프탈산 잔기 또는 4-(3,3'-디메틸-4-아닐리노)프탈산 잔기를

함유할 수 있다.

방향족 테트라카르복실산 이무수물의 예로는 3,4,3',4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 (이하, s-BPDA로 칭함), 피로멜라이트 이무수물, 벤조페논테트라카르복실산 이무수물 및 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물 (즉, 옥시디프탈산 이무수물)이 포함된다.

방향족 디아민의 예로는 p-페닐렌 디아민 및 4,4'-디아미노디페닐 에테르가 포함된다. 방향족 디아민의 일부는 다중 벤젠 고리 및 가요성(flexible) 구조를 갖는 방향족 디아민, 예컨대, 4,4'-디아미노디페닐 술폰이다. 4,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페닐)디페닐 에테르, 4,4'-비스(4-아미노페닐)디페닐 술폰, 4,4'-비스(4-아미노페닐)디페닐술폰, 4,4'-비스(4-아미노페닐)디페닐술폰, 4,4'-비스(4-아미노페닐)디페닐메탄, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐 술폰, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐술폰, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐메탄, 2,2-비스[4-(아미노페녹시)페닐]프로판 또는 2,2-비스[4-(아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 지방족 디아민, 예컨대, 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 1,8-디아미노옥탄, 1,10-디아미노데칸 또는 1,12-디아미노도데칸, 및 다른 방향족 디아민, 예컨대, 크실릴렌디아민으로 치환될 수 있다.

방향족 폴리아미드 잔기는 바람직하게는, 50 내지 250 °C 범위의 온도에서 0.5×10^{-5} 내지 2.5×10^{-5} cm/cm/°C, 더욱 바람직하게는, 1×10^{-5} 내지 2×10^{-5} cm/cm/°C 범위의 낮은 선팅창계수를 갖는다. 0 와 같이 낮은 선팅창계수를 갖는 방향족 폴리아미드 잔기는 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물과 p-페닐렌 디아민의 결합, 혼합 방향족 테트라카르복실산 성분 [예컨대, 피로멜라이트 이무수물 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 및 벤조페닐테트라카르복실산 이무수물의 혼합물]과, p-페닐렌 디아민 (이하, PPD 라 칭함) 단독 또는 혼합 디아민 성분 [예컨대, PPD 와 4,4'-디아미노디페닐 에테르 (이하, DADE 라 칭함)의 혼합물]의 결합으로부터 제조할 수 있다. PPD 및 DADE 는 바람직하게는 100/0 내지 15/85 (PPD/DADE) 의 몰비로 사용된다. 폴리아미드는 단독 중합체, 랜덤 공중합체 및 블록 공중합체 중 임의의 형태일 수 있다. 폴리아미드는 또한, 2 중 이상의 폴리아미드산을 각각 제조하고, 이들 폴리아미드산을 혼합한 다음, 혼합된 폴리아미드산을 가열하여 폴리아미드 필름을 수득함으로써 제조할 수도 있다.

폴리아미드 필름은, 약 100 °C 이하의 온도, 바람직하게는 20 내지 60 °C 의 온도에서, 유기용매중에 방향족 테트라카르복실산 성분과 방향족 디아민 성분을 대략 같은 몰비로 반응시켜 폴리아미드산 용액 (여기서, 폴리아미드산의 일부는 폴리아미드로 이미 전환하여 있을 수 있다) 을 제조하고, 이 폴리아미드산 용액 (도핑 용액) 을 적당한 지지체 상에 주조한 후, 70 내지 200 °C 의 온도로 가열하여 건조 필름을 수득함으로써 제조할 수 있다. 그 다음, 건조 필름을 지지체로부터 분리시킨 후, 420 °C 이상의 온도, 바람직하게는 430 내지 520 °C 의 온도로, 바람직하게는 2 내지 30 분간 가열하여, 폴리아미드산을 폴리아미드로 전환시킨다. 이렇게 제조된 폴리아미드 필름은 두께가 바람직하게는 25 내지 125 μm , 더욱 바람직하게는 45 내지 125 μm 이다.

폴리이미드산의 제조에 사용되는 유기산은 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, 디메틸술폰, 헥사메틸포스포리미드 또는 N-메틸카프롤락탐일 수 있다. 이들 유기용매는 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 반응 용액내에 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸 또는 트리에틸아민과 같은 유기 염기 화합물을 혼합하여 목적하는 이미드화를 촉진할 수 있다. 유기 염기 화합물은 용액의 고체 내용물을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 양으로 반응 용액에 혼합될 수 있다. 반응 용액내에 트리페닐 포스파이트, 트리페닐 포스페이트 또는 알킬 포스페이트와 같은 유기 인 화합물을 0.05 내지 1 중량% (고체 내용물 기준)의 양으로 혼합하여, 지지체로부터 건조 폴리이미드산 필름의 부리를 용이하게 할 수 있다.

폴리이미드 수지는 내열성 폴리아미드이미드 수지일 수 있다.

본 발명의 폴리이미드 필름은 수산화 알루미늄과 같은 알루미늄 함유물질을 함유할 수 있다. 알루미늄 화합물과 폴리이미드산 용액을 혼합하거나, 알루미늄 화합물 용액을 폴리이미드산 용액의 젖은 또는 건조된 필름 상에 코팅한 다음, 폴리이미드산과 알루미늄 화합물을 함께 가열하여, 알루미늄 함유물질 (이는 알루미늄 화합물의 열 전하에 의해 수득됨) 이 함유된 폴리이미드 필름을 제조함으로써, 알루미늄 함유물질은 폴리이미드 필름내로 흡입될 수 있다.

알루미늄 화합물은 바람직하게는, 폴리아미드산 용액에 가용성이다. 알루미늄 화합물의 예로는 수산화 알루미늄, 또는 유기 알루미늄 화합물, 예컨대, 알루미늄 모노에틸 아세테이트 디이소프로필레이트, 알루미늄 디에틸 아세테이트 또는 모노이소프로필레이트, 알루미늄 트리세틸 아세토네이트, 알루미늄 트리에틸 네이트, 알루미늄 이소프로필레이트 및 알루미늄 부티레이트가 포함된다. 가장 바람직한 유기 알루미늄 화합물은 알루미늄 트리세틸 아세토네이트이다. 알루미늄 화합물 용액을 폴리아미드산 필름 상에 코팅할 때, 이 용액은 바람직하게는, 알루미늄 화합물을 알콜, 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 지환식 탄화수소, 케톤 용매, 에테르 용매 또는 아마이드 용매와 같은 용매중에 용해시킴으로써 제조한다. 용액 내에 알루미늄 화합물은 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 5 중량% 의 양으로 함유된다.

알루미늄 화합물은 이미드화 반응중 폴리이미드산 필름내에서 상승된 온도, 예로, 420 °C 이상의 온도로 가열된다. 따라서, 알루미늄 화합물의 대부분은 수산화 알루미늄과 같은 알루미늄 함유물질로 전환된다. 생성된 폴리이미드 필름 내에 알루미늄 함유물질은 1 내지 1,000 ppm (알루미늄 원소의 양으로 환산), 바람직하게는 4 내지 1,000 ppm 의 양으로 함유된다. 알루미늄 원소의 함량이 1 ppm 미만이면, 부차성이 충분히 향상되기를 기대할 수 없고, 반면에 알루미늄 원소의 함량이 1,000 ppm 보다 많으면, 폴리이미드 필름의 물리적 강도가 높아지며, 부차성이 충분히 없다.

한류미용 함유물질을 함유한 폴리이미드 필름 상에 금속층 또는 금속 산화물 층을 형성한다. 금속층 또는 금속 산화물 층은 전착제를 쓰지 않고, 예를 들어, 진공증착, 이온빔 증착, 스퍼터링, 또는

의해 형성할 수 있다. 용착 방법을 사용할 때, 바람직하게는 10^{-7} 내지 10^{-2} Torr, 50 내지 5,000 A/sec 의 용착속도, 및 20 내지 600 °C 의 온도 (즉, 필름온도) 의 조건하에 용착을 수행한다. 스퍼터 링은 바람직하게는, 1 Torr 미만, 바람직하게는 10^{-3} 내지 10^{-2} Torr, 200 내지 450 °C 의 온도, 및 0.5 내지 500 A/sec 의 층 형성을 위한 용착속도의 조건하에 RF 자기 스퍼터링에 의해 수행한다.

금속층 또는 금속 산화물 층은 바람직하게는, 구리, 구리 합금, 알루미늄, 주석, 주석 합금 또는 팔라듐 또는 그의 산화물을 함유한다. 금속층 또는 금속 산화물 층은 크롬, 티탄 또는 팔라듐의 내부층과 구리의 표면층으로 구성될 수 있다.

금속층 또는 금속 산화물 층은 두께가 일반적으로 2 μm 이하, 바람직하게는 1 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 1.0 μm 이다.

폴리이미드 층 상의 금속층 또는 금속 산화물 층 상에서 도금에 의해 금속 필름을 형성할 수 있다. 도금할 금속 필름은 바람직하게는 구리, 구리 합금 또는 은을 함유한다. 금속 도금은 전해법 또는 비전해법에 의해 수행할 수 있다. 도금된 금속 필름은 두께가 바람직하게는, 1 내지 40 μm 이다.

금속층 또는 금속 산화물 층을 표면에 갖는 폴리이미드 필름은 높은 내열성 및 높은 기계적 강도를 나타내며, 그 금속 또는 금속 산화물 층 상에 금속 필름을 받아 높은 결합력으로 보유할 수 있다. 그러므로, 본 발명의, 금속층 또는 금속 산화물 층을 표면에 갖는 폴리이미드 필름은 MCM (멀티 칩 모듈) 또는 FPC (가요성 프린트된 회로 보드) 와 같은 전자 장치의 제조용 재료로서 적합하게 사용될 수 있다.

하기 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

실시예 1~2

(1) 폴리이미드 필름 제조용 도핑 용액

교반기, 질소 기체 도입 튜브 및 환류 응축기가 장착된 300 mL 부피의 유리 반응 용기에, N,N-디메틸아세트아미드 183 g 및 인산 화합물 (Separ 365-100, Chukyo Oil and Fat Co., Ltd. 제조) 0.1 g 을 채운다. N,N-디메틸아세트아미드 및 인산 화합물을 질소 기류 중에서 교반하고, p-페닐렌디아민 10.81 g (0.1000 몰) 을 혼합물에 첨가한다. 그 다음, 생성된 혼합물을 50 °C 로 가열하여 균질 용액을 수득한다. 과다한 열 발생을 방지하도록 주의하면서, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 29.229 g (0.09935 몰) 을 이 용액에 나누어 첨가한다. 첨가를 종결한 후, 반응 혼합물을 50 °C 에서 5 시간 동안 교반한다. 이어서, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 0.2381 g (0.00065 몰) 을 생성된 용액에 용해시킨다. 이렇게 하여, 약 1,500 poise (25 °C) 의 점도를 나타내는 갈색 폴리이미드산 점성용액을 제조한다.

(2) 폴리이미드 필름의 제조

(1) 에서 수득한 폴리이미드산 용액을 유리판 위에 펴바르고, 150 °C 에서 10 분간 가열하여 건조시킨다. 건조된 폴리이미드산 필름을 유리판으로부터 분리하여 물에 고정시킨다. 고정된 폴리이미드산 필름 위에, 표 1 에 나타난 농도의 알루미늄 트리아세틸 아세토네이트 용액 (용매: 톨루엔) 을 코팅한다. 그 다음, 이 필름을 200 °C 에서 3 분, 300 °C 에서 3 분, 그리고 480 °C 에서 4 분간 연속해서 가열하여, 두께가 50 μm 이고, 50 내지 250 °C 에서 열팽창계수가 1.5×10^{-5} cm/cm/°C 인 폴리이미드 필름을 수득한다. 열팽창계수는 온도 상승 속도를 10 °C/min 로 하여 측정한다.

(3) 복합판의 제조

알루미늄 화합물로 표면이 코팅된 폴리이미드 필름을 세척하고, 이렇게 세척된 표면에 두께 0.2 μm 의 구리층을 하기 조건하에서 전자 빔 용착에 의해 형성시킨다:

필름 온도: 150 °C

압력: 2×10^{-4} Pa

구리 순도: 4 N

용착 속도: 10~25 A/sec.

용착된 구리층 위에 두께 10 μm 의 구리 필름을 전해 도금법으로 도금하여 복합판을 수득한다.

실시예 3

표 1 에 나타난 양으로 수산화 알루미늄을, 실시예 1~2 에서와 동일한 방법으로 제조된 폴리이미드 산 용액에 용해시켜, 균질한 도핑 용액을 수득한다. 도핑 용액을 유리판 위에 펴바르고, 150 °C 에서 10 분간 가열하여 건조시킨다. 건조된 폴리이미드산 필름을 유리판으로부터 분리하여 물에 고정시킨다. 이 필름을 200 °C 에서 3 분, 300 °C 에서 3 분, 그리고 480 °C 에서 4 분간 연속해서 가열하여, 두께가 50 μm 인 폴리이미드 필름을 수득한다.

그 다음, 폴리이미드 필름을 실시예 1~2 에서와 동일한 방법으로 처리하여 복합판을 수득한다.

실시예 4~5

건조 폴리이미드산 필름을 실시예 1~2 에서와 동일한 방법으로 유리판 위에 제조한다. 건조 폴리이미드산 필름을 유리판으로부터 분리하여 물에 고정시킨다. 고정된 폴리이미드산 필름 위에, 표 1 에 나타난 농도의 알루미늄 클레이트 화합물 용액 (ALCH, Kawaken Fine Chemical Co., Ltd. 제조, 용매: 디메틸아세트아미드) 을 코팅한다. 그 다음, 필름을 200 °C 에서 3 분, 300 °C 에서 3 분, 그리고 480 °C 에서 4 분간 연속적으로 가열하여, 두께 50 μm 의 폴리이미드 필름을 수득한다.

그 다음, 폴리아미드 필름을 실시예 1~2 에서와 동일한 방법으로 처리하여 복합판을 수득한다.

실시예 6

실시예 1~2 에서와 동일한 방법으로 제조된 폴리아미드 산 용액에, 표 1 에 나타난 양의 수산화 알루미늄을 용해시켜, 균질한 도핑 용액을 수득한다. 도핑 용액을 유리판 위에 펴바르고, 150 °C 에서 10 분간 가열하여 건조시킨다. 건조된 폴리아미드산 필름을 유리판으로부터 분리하여 틀에 고정시킨다. 고정된 폴리아미드산 필름 상에, 표 1 에 나타난 농도의 알루미늄 트리아세틸 아세토네이트 용액 (용매: 톨루엔) 을 코팅한다. 이 필름을 200 °C 에서 3 분, 300 °C 에서 3 분, 그리고 480 °C 에서 4 분간 연속적으로 가열하여, 두께가 50 μm 인 폴리아미드 필름을 수득한다.

그 다음, 폴리아미드 필름을 실시예 1~2 에서와 동일한 방법으로 처리하여 복합판을 수득한다.

실시예 7

건조 폴리아미드산 필름을 실시예 1~2 에서와 동일한 방법으로 유리판 위에 제조한다. 건조 폴리아미드산 필름을 유리판으로부터 분리하여 틀에 고정시킨다. 고정된 폴리아미드산 필름 상에, 표 1 에 나타난 농도의 알루미늄 칼레이트 화합물 용액 (ALCH, Kawaken Fine Chemical Co., Ltd. 제조, 용매: 디메틸아세트아미드) 을 코팅한다. 그 다음, 필름을 200 °C 에서 3 분, 300 °C 에서 3 분, 그리고 480 °C 에서 4 분간 연속적으로 가열하여, 두께가 25 μm 이며, 50 내지 250 °C 의 온도 범위에서 선팅창계수가 1.2×10^{-5} cm/cm/°C 인 폴리아미드 필름을 수득한다.

그 다음, 폴리아미드 필름을 실시예 1~2 에서와 동일한 방법으로 처리하여 복합판을 수득한다.

비교예 1

알루미늄 화합물 코팅을 생략한 것만 제외하고 실시예 1~2 에 기재된 것과 같은 폴리아미드 필름의 제조 방법을 반복하고, 생성된 두께 50 μm 의 폴리아미드 필름을 실시예 1~2 에서와 동일한 방법으로 처리하여 복합판을 수득한다.

복합판의 평가

(1) 생성된 복합판의 알루미늄 함량을 하기 조건하에서 ICP 방출에 의해 분석한다 :

표본 (약 1 g) 을 태워 재로 만든 다음, 이 재를 산에 용해시킨다. 이 용액을 방출 분석기 (UOP-1 MARK-2, Kyoto Koken Co., Ltd. 제조) 에 의해 분석한다.

(2) 실시예 및 비교예에서 제조한 모든 폴리아미드 필름은 인장 강도, 팽창, 내굴절성 및 전기절연성이 s-BPDA 와 PPD 의 결합으로부터 제조한 공지된 폴리아미드 필름과 거의 같은 수준이다.

[표 1]

복합판	필름 두께 (μm)	Al(OH) ₃ (첨가 농도)(ppm)	Al 성분(코팅된 양)(중량%)	Al 함량(ppm)	벗겨짐에 대한 저항성(kg/cm)
실시예 1	50	-	2	600	2.5
실시예 2	50	-	1.75	510	2.0
실시예 3	50	10	-	4	1.6
실시예 4	50	-	2	500	2.0
실시예 5	50	-	3	730	2.0
실시예 6	50	10	0.2	65	2.0
실시예 7	25	-	3.0	700	2.2
비교예 1	50	-	-	0.1	0

주 : 1) 실시예 1, 2, 4~7 에 대한 알루미늄 함량은 알루미늄 화합물이 코팅된 표면에서 측정하였다. 실시예 3 에 대한 알루미늄 함량은 유리판과 접촉된 표면에서 측정하였다. 2) 실시예 4 및 5 에서, 폴리아미드 필름을 알루미늄 화합물 용액에 담금으로써 알루미늄 화합물 용액을 코팅하였다. 3) 비교예 1 에서, 복합판을 2N 염산에 담금 때, 복합판의 폴리아미드 필름과 코팅된 금속층을 동시에 서로 분리시켰다.

실시예 8

실시예 1 에서와 동일한 방법으로 제조한 폴리아미드산 용액에, 1,2-디메틸아미다졸을 (폴리아미드 고체의 양을 기준으로) 3 중량% 의 양으로 첨가한다. 생성된 폴리아미드산 용액을 실시예 1 에서와 동일한 방법으로 처리하여 건조된 폴리아미드산 필름을 수득한다. 폴리아미드산 필름을 고정시키고, 수산화 알루미늄 스테아레이트 삼합체 (Algomer-100S, Kawaken Fine Chemical Co., Ltd. 제조) 0.5 % 를 함유한 크실렌 용액으로 코팅한다. 그 다음, 이 필름을 실시예 1 에서와 동일한 방법으로 가열하여 두께 50 μm 의 폴리아미드 필름을 수득한다. 이렇게 제조된 폴리아미드 필름은 탄성율이 730 kg/mm² (ASTM D-882 에 따라 측정), 인장강도가 35 kg/mm², 신장도가 40 % 이다.

알루미늄 화합물로 표면이 코팅된 폴리아미드 필름을 세척하고, 이렇게 세척된 표면에 전자 빔 용착에 의해 구리층을 형성시킨다. 용착된 구리층 위에 두께 10 μm 의 구리 필름을 전해 도금법에 의해 도금하여 복합판을 수득한다.

생성된 복합판을 앞서 언급한 방법으로 분석 및 평가한다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

실시예 9

산화 알루미늄 스테아레이트 삼합체 0.5 % 를 함유한 크실렌 용액을, 수산화 알루미늄 스테아레이트 삼합체 0.05 % 를 함유한 크실렌 용액으로 대신하는 것을 제외하고는 실시예 8 과 동일한 순서를 반복하여, 실시예 8 의 폴리이미드 필름과 거의 같은 물리적 특성을 갖는 폴리이미드 필름을 수득한다. 실시예 8 에서와 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 더 처리하여 복합판을 수득한다.

동일한 방법으로 복합판을 분석 및 평가한다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

실시예 10

산화 알루미늄 스테아레이트 삼합체 0.5 % 를 함유한 크실렌 용액을, 수산화 알루미늄 옥틸레이트 삼합체 0.5 % 를 함유한 2-프로판올 용액 (Algomer-800A, Kawaken Fine Chemical Co., Ltd. 제조) 으로 대신하는 것을 제외하고는 실시예 8 과 동일한 순서를 반복하여, 실시예 8 의 폴리이미드 필름과 거의 같은 물리적 특성을 갖는 폴리이미드 필름을 수득한다. 실시예 8 에서와 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 더 처리하여 복합판을 수득한다.

동일한 방법으로 복합판을 분석 및 평가한다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

실시예 11

산화 알루미늄 스테아레이트 삼합체 0.5 % 를 함유한 크실렌 용액을, 알루미늄 에틸아세토아세테이트 디이소프로필레이트 3 % 를 함유한 디메틸 아세톤 용액 (ALCH, Kawaken Fine Chemical Co., Ltd. 제조) 으로 대신하는 것을 제외하고는 실시예 8 과 동일한 순서를 반복하여, 실시예 8 의 폴리이미드 필름과 거의 같은 물리적 특성을 갖는 폴리이미드 필름을 수득한다.

알루미늄 화합물로 표면이 코팅된 폴리이미드 필름을 세척하고, 이렇게 세척된 표면에 스퍼터링에 의해 구리층을 형성시킨다. 구리층 위에 두께 10 μm 의 구리 필름을 전해 도금법에 의해 도금하여 복합판을 수득한다.

동일한 방법으로 복합판을 분석 및 평가한다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

실시예 12

1,2-디메틸이미다졸을 첨가하지 않고, 수산화 알루미늄 스테아레이트 삼합체 0.5 % 를 함유한 크실렌 용액을, 알루미늄 에틸아세토아세테이트 디이소프로필레이트 3 % 를 함유한 디메틸 아세톤 용액으로 대신하는 것을 제외하고는 실시예 8 과 동일한 순서를 반복하여, 실시예 8 의 폴리이미드 필름과 거의 같은 물리적 특성을 갖는 폴리이미드 필름을 수득한다. 실시예 11 에서와 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 더 처리하여 복합판을 수득한다.

동일한 방법으로 복합판을 분석 및 평가한다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[표 2]

복합판	Cu 내부층의 형성	Al 함량 (ppm)	벗겨짐에 대한 저항성 (kg/cm)
실시예 8	전자 빔 용착	130	1.2
실시예 9	전자 빔 용착	15	1.3
실시예 10	전자 빔 용착	140	1.0
실시예 11	스퍼터링	750	2.0
실시예 12	스퍼터링	750	2.0

주 : * : 15 시간 증기 처리 (121 $^{\circ}\text{C}$, PCT) 하고, 이어서 염산 수용액에 침지시킴.

전해법으로 도금한 구리 필름 상의 표면 상태 (균일성) 는 실시예 11 에서 가장 우수한 것으로 나타났다.

연속적 롤 공정에 의해 실시예 8~12 를 반복하여 충분한 결과를 수득한다.

발명의 효과

본 발명에 따라, 복합판이 폴리이미드 층과 금속 또는 금속 산화물 층 사이의 결합력이 높고, 폴리이미드 층의 전기 전도도가 낮은, 방향족 폴리이미드 층 및 금속 또는 금속 산화물 층을 포함한 복합판을 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

방향족 폴리이미드 수지 및, 폴리이미드 수지 내에 분산되어 있고 그 분산된 양이 폴리이미드 필름의 양을 기준으로 알루미늄 원소로 환산하여 1 내지 1,000 ppm 인 알루미늄 함유물질을 포함하는 방향족 폴리이미드 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 폴리이미드 수지가 방향족 테트라카르복실산 잔기 및 방향족 디아민 잔기로 구성된 방

방향족 폴리이미드 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 알루미늄 함유 화합물 코팅층을 표면에 가지거나, 알루미늄 함유 화합물을 내부에 함유한 방향족 폴리이미드산 필름을 420 °C 보다 고온으로 가열함으로써 제조된 방향족 폴리이미드 필름.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 알루미늄 함유 화합물이 수산화 알루미늄 또는 유기 알루미늄 화합물인 방향족 폴리이미드 필름.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 알루미늄 함유 화합물이, 알루미늄 모노에틸아세테이트 디이소프로필레이트, 알루미늄 디에틸아세테이트 모노이소프로필레이트, 알루미늄 트리아세틸아세토네이트, 알루미늄 트리에틸 아세토네이트, 알루미늄 이소프로필레이트 및 알루미늄 부티레이트로 구성된 군에서 선택된 유기 알루미늄 화합물인 방향족 폴리이미드 필름.

청구항 6

방향족 폴리이미드 필름, 및 이 필름의 한 면 또는 양 면에 형성된 금속 또는 금속 산화물 층을 포함하는 방향족 폴리이미드 복합판에 있어서, 폴리이미드 필름이 방향족 폴리이미드 수지 및, 폴리이미드 필름의 양을 기준으로 알루미늄 원소로 환산하여 1 내지 1,000 ppm 의 양으로 폴리이미드 수지 내에 분산된 알루미늄 함유물질을 포함하며, 금속 또는 금속 산화물 층이 접착제없이 필름 상에 형성되는 방향족 폴리이미드 복합판.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 폴리이미드 수지가 방향족 테트라카르복실산 잔기 및 방향족 디아민 잔기로 구성된 방향족 폴리이미드 복합판.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 금속 또는 금속 산화물 층이 증기 용착, 이온 빔 용착 또는 스퍼터링에 의해 폴리이미드 필름 상에 형성된 방향족 폴리이미드 복합판.

청구항 9

제 6 항에 있어서, 금속 또는 금속 산화물 층의 두께가 0.01 내지 1.0 μm 인 방향족 폴리이미드 복합판.

청구항 10

제 6 항에 있어서, 알루미늄 함유 화합물 코팅층을 표면에 가지거나, 알루미늄 함유 화합물을 내부에 함유한, 방향족 폴리이미드산 필름을 420 °C 보다 고온으로 가열함으로써 제조된 방향족 폴리이미드 복합판.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 알루미늄 함유 화합물이 수산화 알루미늄 또는 유기 알루미늄 화합물인 방향족 폴리이미드 복합판.

청구항 12

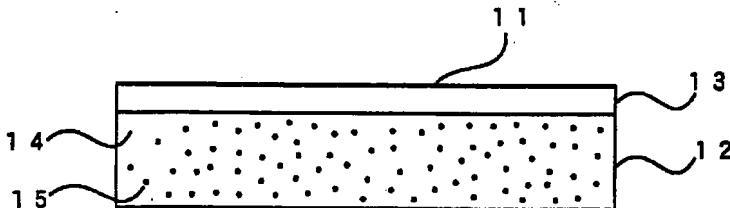
제 10 항에 있어서, 알루미늄 함유 화합물이, 알루미늄 모노에틸아세테이트 디이소프로필레이트, 알루미늄 디에틸아세테이트 모노이소프로필레이트, 알루미늄 트리아세틸아세토네이트, 알루미늄 트리에틸 아세토네이트, 알루미늄 이소프로필레이트 및 알루미늄 부티레이트로 구성된 군에서 선택된 유기 알루미늄 화합물인 방향족 폴리이미드 복합판.

청구항 13

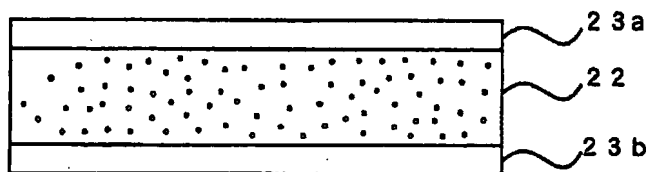
제 6 항에 있어서, 금속 또는 금속 산화물 층의 표면에 전해법 또는 비전해법으로 금속 필름이 용착된 방향족 폴리이미드 복합판.

도면

도면1



도면2



도면3

